

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-120311

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl.

B32B 3/30

B32B 7/02

G02B 1/11

G02B 1/10

(21)Application number : 2000-314527

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 13.10.2000

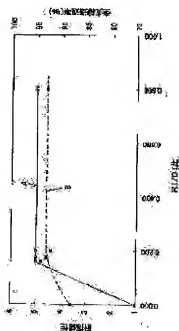
(72)Inventor : NISHIKAWA AKIRA  
SUGIYAMA NAOKI

## (54) STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a structure which is excellent in abrasion resistance and transparency.

SOLUTION: This structure includes a first layer on the surface side and a second layer which is joined to the first layer on the bottom. In such a structure, when the surface roughness  $R_z$  (conforming to JIS B060) of the first layer and the second layer is respectively taken as  $R_1$  and  $R_2$  ( $\mu\text{m}$ ), and the film thickness of the first layer is taken as  $D_1$  ( $\mu\text{m}$ ),  $R_1$  is set to be a value of 1  $\mu\text{m}$  or lower. Also,  $R_2$  is set to be a value which is larger than  $R_1$  and within a range of 0.01 to 2  $\mu\text{m}$ . At the same time, a ratio of  $R_1/D_1$  is set to be a value within a range of 0.01 to 2.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-120311

(P2002-120311A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002.4.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
B 3 2 B 3/30		B 3 2 B 3/30	2 K 0 0 9
	7/02	7/02	1 0 3 4 F 1 0 0
G 0 2 B 1/11	1 0 3	G 0 2 B 1/10	A
1/10			Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2000-314527(P2000-314527)

(22) 出願日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 西川 昭

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエ

スール株式会社内

(72) 発明者 杉山 直樹

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエ

スール株式会社内

(74) 代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

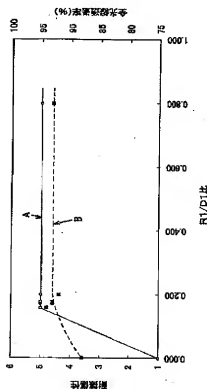
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 構造体

(57) 【要約】

【課題】 耐擦傷性及び透明性に優れた構造体を提供する。

【解決手段】 表面側の第1層と、これに下方で接する第2層を含む構造体において、第1層および第2層の表面粗さ  $R_z$  (JIS B0601に準拠) をそれぞれ  $R_1$  および  $R_2$  ( $\mu\text{m}$ ) とし、第1層の膜厚を  $D_1$  ( $\mu\text{m}$ ) としたときに、 $R_1$  を  $1\mu\text{m}$  以下の値とし、 $R_2$  を  $R_1$  よりも大きな値であって、かつ  $0.01 \sim 2\mu\text{m}$  の範囲内の値とするとともに、 $R_1/D_1$  の比率を  $0.01 \sim 2$  の範囲内の値とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1層と、これに下方で接する第2層とを含む構造体において、

前記第1層の表面粗さ $R_z$ （JIS B0601に準拠）を $R1$ （ $\mu m$ ）とし、前記第1層の膜厚を $D1$ （ $\mu m$ ）としたときに、

当該 $R1$ を $2\mu m$ 以下の値とし、 $R1/D1$ の比率を $0.01\sim 2$ の範囲内の値とすることを特徴とする構造体。

【請求項2】 第1層と、これに下方で接する第2層とを含む構造体において、

前記第1層の表面粗さ $R_z$ （JIS B0601に準拠）を $R1$ （ $\mu m$ ）とし、前記第2層の表面粗さ $R_z$ （JIS B0601に準拠）を $R2$ （ $\mu m$ ）とし、前記第1層の膜厚を $D1$ （ $\mu m$ ）としたときに、

当該 $R1$ を $2\mu m$ 以下の値とし、 $R2$ を $R1$ 以上の値で、かつ $0.01\sim 2\mu m$ の範囲内の値とともに、 $R1/D1$ の比率を $0.01\sim 2$ の範囲内の値とすることを特徴とする構造体。

【請求項3】  $R1/R2$ の比率を $0.005\sim 1$ の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1または2に記載の構造体。

【請求項4】  $R2/D1$ の比率を $0.06\sim 2$ の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の構造体。

【請求項5】 前記第1層の屈折率（ $n1$ ）を $1.35\sim 1.50$ の範囲内の値とし、前記第2層の屈折率（ $n2$ ）を $1.45\sim 2.10$ の範囲内の値とするともに、当該第1層および第2層の屈折率が、 $n1 < n2$ の関係を満足することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の構造体。

【請求項6】 前記第2層の下方に、ハードコート層をさらに含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の構造体。

【請求項7】 前記第1層および第2層、あるいはいずれか一方の層に、数平均粒子径が $0.005\sim 0.5\mu m$ の粒子を含有することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の構造体。

【請求項8】 前記第1層が、フッ素化合物およびケイ素化合物、あるいはいずれか一方の化合物を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の構造体。

【請求項9】 前記第1層および第2層、あるいはいずれか一方の層が、紫外線硬化物あるいは電子線硬化物であることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の構造体。

【請求項10】 ポリエステル樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリルカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアクリレート樹脂、ノルボルネン樹脂、アクリルスチレン樹脂、およ

びガラスからなる群から選択される少なくとも一種の材料からなる基板を含むことを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の構造体。

【請求項11】 水酸基含有高分子を含んでなるガスバリア層をさらに有することを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の構造体。

【請求項12】 反射防止膜積層体、防汚膜、撥水膜、電子部品、光学部品、包装容器、または帯電防止膜の一部品として形成してあることを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載の構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、構造体に関し、より詳細には、反射防止膜積層体等として適当な耐擦傷性や透明性に優れた構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示パネル、冷陰極線管パネル、プラズマディスプレイなどの各種表示パネルにおいて、外光の映りを防止し、画質を向上させるために、低反射率性、低ヘイズ性、さらには、耐スクラッチ性により代表される耐擦傷性が良好な透明積層体が求められている。近年においては、これらの特性に加えて、安定した性能を確保するためのガスバリア性を有する透明積層体が求められている。かかる透明積層体において、低反射率とする方法としては、古くからフレネルの式に基づき屈折率と膜厚を制御した薄膜を気相法により積層する技術が実用化されている。しかしながら、液状のコーティング剤を用いて、同等の性能を生産性よく発現する技術については、いまだ確立されていないのが実情である。このような従来の反射防止膜用のコーティング剤として、例えば、熱硬化型ポリシロキサン組成物が知られており、特開昭61-247743号公報、特開平6-25599号公報、特開平7-331115号公報および特開平10-232301号公報等に開示されている。しかしながら、このような熱硬化型ポリシロキサン組成物を利用して得られる反射防止膜は、耐擦傷性に乏しく、結果として、耐久性に乏しいという問題が見られた。また、かかる反射防止膜を製造するにあたり、高温で、長時間にわたって加熱処理をする必要があり、生産性が低かったり、あるいは適用可能な基材の種類が限定されるという問題が見られた。

【0003】そこで、特開平7-98401号公報や、特開平9-249411号公報には、表面層（低屈折率膜）に二酸化ケイ素等の微粒子を露出させた状態で添加し、所定の表面凹凸を形成した反射防止膜が開示されている。しかしながら、いずれも表面層における表面凹凸と厚さとの関係を考慮しておらず、また、下地としての高屈折率膜の表面凹凸についても、何ら着目していなかった。そのため、耐擦傷性、反射防止性、透明性のそれぞれのバランスに優れた反射防止膜を得ることができな

かった。

【0004】また、特開平8-94806号公報に開示されているように、基材上に、微粒子を高屈折率バインダー樹脂中に局在化させた高屈折率膜と、フッ素系共重合体からなる低屈折率膜とを順次に積層した光学機能性フィルムが提案されている。より具体的には、高屈折率膜を形成するのに、200nm以下の金属酸化物粒子等の微粒子層を工程紙上に予め形成しておき、それを基材上の高屈折率バインダー樹脂に対して圧接することにより、高屈折率バインダー樹脂中に微粒子層を埋設して、局在化させている。また、低屈折率膜については、フッ化ビニリデン30〜90重量%およびヘキサフルオロプロピレン5〜50重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が60〜70重量%であるフッ素含有共重合体100重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物30〜150重量部と、これらの合計量が100重量部としたときに、0.5〜10重量部の重合開始剤とからなる樹脂組成物を硬化して、膜厚200nm以下の薄膜としている。

【0005】さらに、ガスバリア性と反射防止性を有するように設計された積層体も知られており、例えば、特開平7-33404号公報においては、凹凸のある高屈折率層上にシリカ膜を形成したガスバリア性を有する防眩性反射防止フィルムが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平8-94806号公報に開示された光学機能性フィルムは、高屈折率膜の製造工程が複雑であり、結果として均一な特性を示す光学機能性フィルムを作成することが困難であった。また、かかる光学機能性フィルムは、低屈折率膜における表面粗さ、膜厚との関係、および高屈折率膜における表面粗さの値を考慮しておらず、低屈折率膜の耐擦傷性が乏しいという問題が見られた。すなわち、屋外で使用される場合が増加し、砂などによる摩耗を想定した耐擦傷性の評価試験である耐スチールウール性が要求されているが、特開平8-94806号公報に開示された光学機能性フィルムは、かかる特性についても満足するものではなかった。さらに、かかる光学機能性フィルムは、低屈折率膜と、高屈折率膜との相性が良好でなく、反射防止性や、透明性が不十分であるという問題点が見られた。また、特開平7-33404号公報に開示された防眩性反射防止フィルムにおいては、光が乱反射する大きな凹凸形状に加した上に、気相法でシリカ膜を形成して反射防止機能を果たすため、ヘイズ値が大きく、表示パネルとして用いた場合に、画質に乏しいという問題があった。また、かかる防眩性反射防止フィルムは、気相法でシリカ膜を形成するために、生産性が低いという製造上の問題点も見られた。さらに、上述したように、屋外で使用される場合が増加し、高度の耐擦傷性が求められているものの、特開平7-3340

4号公報に開示された防眩性反射防止フィルムは、かかる特性についても満足するものではなかった。

【0007】そこで、本発明の発明者らは鋭意検討した結果、表面側の第1層と、これに下方で接する第2層とを含む構造体において、第1層の表面粗さ(R1)と、膜厚(D1)との関係を考慮することにより、あるいは第1層の表面粗さ(R1)と、膜厚(D1)との関係および高屈折率膜における表面粗さの値(R2)を考慮することにより、上述した問題を解決することを見出した。すなわち、本発明は、簡易な構造でありながら、耐擦傷性や透明性に優れた構造体(耐擦傷性構造体や透明性構造体と称する場合がある。)を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、表面側の第1層と、これに下方で接する第2層とを含む構造体において、第1層の表面粗さRz(JIS B0601に準拠)をR1( $\mu\text{m}$ )とし、第1層の膜厚をD1( $\mu\text{m}$ )としたときに、当該R1を2( $\mu\text{m}$ )以下の値とするとともに、R1/D1の比率を0.01〜2の範囲内の値とした構造体が提供され、上述した問題を解決することができる。すなわち、第1層の表面粗さ(R1)および膜厚(D1)との関係をこのように考慮していることから、第1層での光の散乱を有効に防止することができる。したがって、可視光域における光透過率(全光線透過率)を高い値とすることができ、透明性に優れた構造体を提供することができる。また、第1層が適度な表面粗さを有していることから、外部から応力(摩耗力)が与えられた場合に、第1層における耐擦傷性を向上させることができる。

【0009】また、本発明の別な態様によれば、表面側の第1層と、これに下方で接する第2層とを含む構造体において、第1層の表面粗さRz(JIS B0601に準拠)をR1( $\mu\text{m}$ )とし、第2層の表面粗さRz(JIS B0601に準拠)をR2( $\mu\text{m}$ )とし、第1層の膜厚をD1( $\mu\text{m}$ )としたときに、当該R1を2( $\mu\text{m}$ )以下の値とし、R2をR1以上の値とあって、かつ0.01〜2( $\mu\text{m}$ )の範囲内の値とするとともに、R1/D1の比率を0.01〜2の範囲内の値とした構造体が提供され、上述した問題を解決することができる。すなわち、表面側に位置する第1層の表面粗さ(R1)および膜厚(D1)との関係、並びに第2層の表面粗さの値(R2)をこのように考慮することにより、第2層の表面に設けられた凹凸が、第1層中に適度に入り込むことになる。そのため、第1層における耐擦傷性を著しく向上させることができる。また、第1層の表面粗さ(R1)および膜厚(D1)との関係をこのように考慮していることから、第1層での光の散乱を有効に防止することができる。

【0010】また、本発明の構造体を構成するにあた

り、 $R1/R2$ の比率を0.05~1の範囲内の値とすることが好ましい。第2層の表面粗さ( $R2$ )が、第1層の表面粗さ( $R1$ )に影響するため、このように $R1/R2$ を関係付けることにより、第1層における耐擦傷性をさらに向上させることができる。

【0011】また、本発明の構造体を構成するにあたり、 $R2/D1$ の比率を0.06~2の範囲内の値とすることが好ましい。このように第2層の表面粗さ( $R2$ )と、第1層の厚さ( $D1$ )を関係付けることにより、第2層の表面に設けられた凹凸が、第1層中に確実に入り込むことになり、第1層における耐擦傷性をさらに向上させることができる。

【0012】また、本発明の構造体を構成するにあたり、第1層の屈折率( $n1$ )を1.35~1.50の範囲内の値とし、第2層の屈折率( $n2$ )を1.45~2.10の範囲内の値とするともに、第1層および第2層の屈折率が、 $n1 < n2$ の関係を満足することが好ましい。このように第1層および第2層の屈折率の値を制限することにより、反射防止膜等の用途において、優れた耐擦傷性を得ることができる。

【0013】また、本発明の構造体を構成するにあたり、第2層の下に、ハードコート層を設けることが好ましい。このようにハードコート層が形成してあると、第2層を強固に固定することができるが、したがって、かかる第2層が内部に入り込んだ第1層においても、耐擦傷性をより向上させることができる。

【0014】また、本発明の構造体を構成するにあたり、第1層および第2層、あるいはいずれか一方の層に、数平均粒子径が0.005~0.5  $\mu\text{m}$ の粒子を含むことが好ましい。このように第1層および第2層あるいはいずれか一方の層に、所定粒子径の粒子を添加することにより、第1層および第2層における表面粗さ( $R1$ および $R2$ )の調節がより容易となる。

【0015】また、本発明の構造体を構成するにあたり、第1層が、フッ素化合物およびケイ素化合物、あるいはいずれか一方の化合物を含むことが好ましい。このように第1層の構成材料を選択することにより、反射防止膜等の用途において、優れた反射防止効果を得ることができる。また、本発明の構造体であれば、このように耐擦傷性に乏しい材料を用いた場合であっても、優れた耐擦傷性が得られるという利点がある。

【0016】また、本発明の構造体を構成するにあたり、第1層および第2層、あるいはいずれか一方の層が、紫外線硬化物あるいは電子線硬化物であることが好ましい。このように第1層および第2層あるいはいずれか一方の層の硬化方法を制限することにより、反射防止膜等の用途において、製造が迅速かつ容易となる。

【0017】また、本発明の構造体を構成するにあたり、ポリエステル樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリルカーボネート樹脂、ポリ

エーテルスルホン樹脂、ポリアクリレート樹脂、ノルボルネン樹脂、アクリルスチレン樹脂、およびガラスからなる群から選択される少なくとも一種の材料からなる基板を含むことが好ましい。このように第2層の下に特定の基板を設けることにより、反射防止膜等の用途において、優れた機械的強度や耐久性を得ることができる。

【0018】また、本発明の構造体を構成するにあたり、水酸基含有高分子を含むガスバリア層を有することが好ましい。このように構成することにより、ガスバリア性が要求される用途、例えば、包装容器、食品フィルム、酸素バリアフィルム、あるいは液晶表示パネル、冷陰極線管パネル、プラズマディスプレイ、太陽電池用パネルなどの各種表示パネルにおいて、耐擦傷性や透明性に優れた構造体を提供することができる。

【0019】また、本発明の構造体を構成するにあたり、反射防止膜積層体、防汚膜、撥水膜、電子部品、光学部品、包装容器、または帯電防止膜の一部品として形成してあることが好ましい。このような用途において、本発明の構造体があれば、優れた耐擦傷性や透明性を発揮することができる。すなわち、これらの用途においては、表面に耐擦傷性や透明性に乏しいフッ素化合物や、シリコン化合物からなる塗膜が設けられることが多いが、本発明の構造体によれば、これらの化合物を用いた場合であっても、優れた耐擦傷性や透明性を得ることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の構造体における実施形態は、図1に示すように、基材12上に、高屈折率膜(第2層)10と低屈折率膜(第1層)14とを順次に含む反射防止膜積層体16である。また、かかる実施形態の変形例として、図2に示すように、基材12と高屈折率膜20との間にハードコート層18を介させた反射防止膜積層体24であることも好ましい。そして、本発明の反射防止膜積層体に関する実施形態は、低屈折率膜(第1層)の表面粗さ $Rz$ (JIS B0601に準拠。ただし、評価長さについてはJIS B0601に準拠しない場合がある。以下、同様である。)を $R1$ ( $\mu\text{m}$ )とし、低屈折率膜の厚さを $D1$ ( $\mu\text{m}$ )としたときに、当該 $R1$ を $2 \mu\text{m}$ 以下の値とするともに、 $R1/D1$ の比率を0.01~2の範囲内の値とした構造体であるか、あるいは、さらに、高屈折率膜(第2層)の表面粗さ $Rz$ (JIS B0601に準拠)を $R2$ ( $\mu\text{m}$ )としたときに、 $R1$ を $2 \mu\text{m}$ 以下の値とし、 $R2$ を $R1$ 以上の値であって、かつ0.01~ $2 \mu\text{m}$ の範囲内の値とするともに、 $R1/D1$ の比率を0.01~2の範囲内の値とした構造体である。以下、本発明の構造体につき、反射防止膜積層体を例に挙げて、具体的に説明する。したがって、以下の説明において、低屈折率膜が本発明の第1層に該当し、高屈折率膜が本発明の第2層に該当する。

【0021】1.  $R1/D1$ の比率

$R1/D1$ を0.01~2の範囲内の値とする理由は、かかる $R1/D1$ の比率が、0.01未満の値となると、低屈折率膜の膜厚が相対的に厚くなり、高屈折率膜の表面粗さの影響が発揮されずに、耐擦傷性が著しく低下するためである。一方、かかる $R1/D1$ の比率が2を超えると、低屈折率膜における表面粗さが相対的に大きくなり、光散乱が生じやすくなり、結果として、反射率や、透明性が低下する場合があるためである。したがって、 $R1/D1$ の比率を0.014~1の範囲内の値とすることが好ましく、0.014~0.8の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0022】次に、耐擦傷性および全光線透過率に対する $R1/D1$ の比率の影響について、図3を参照してより詳細に説明する。図3は、実施例(第1層:低屈折率膜、第2層:高屈折率膜、第3層:ハードコート層)の表1に示す結果に基づいており、横軸に $R1/D1$ の比率を採っており、左縦軸に耐擦傷性の評価点を採って示しており、右縦軸に全光線透過率の値(%)、JIS K 7105、測定法Aに準拠、以下、同様である。)を採って示してある。図3中、曲線Aが耐擦傷性の変化を示すが、 $R1/D1$ の比率が0~0.16の範囲では、かかる比率が大きいほど耐擦傷性の評価点が向上することが理解される。また、 $R1/D1$ の比率が0.08以上であれば、許容範囲である評価点3以上の耐擦傷性が得られることが理解される。一方、 $R1/D1$ の比率が0.16~0.8の範囲では、すべて耐擦傷性の評価点は5である。したがって、 $R1/D1$ の比率を0.16以上の値にすることにより、安定して優れた耐擦傷性が得られることが理解される。

【0023】また、図3中、曲線Bが全光線透過率の変化を示すが、耐擦傷性の評価とほぼ同様の傾向をもって変化することが理解される。なお、図4に、 $R1/D1$ の比率と、反射率との関係を曲線Bで示すが、 $R1/D1$ の比率が0.16未満では、反射率の値が大きくなり、一方、 $R1/D1$ の比率が0.8程度と大きく、再び反射率の値が若干大きくなり、低屈折率膜表面での光散乱の影響を示唆しているものと考えられる。したがって、図4に示す結果は、図3における結果と一致することが理解される。

【0024】2.  $R1/R2$ の比率

また、本発明の実施形態において、 $R1/R2$ の比率を0.005~1の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる $R1/R2$ の比率が0.005未満の値となると、低屈折率膜に対する高屈折率膜の表面粗さの影響が発揮されずに、耐擦傷性が著しく低下するためである。一方、かかる $R1/R2$ の比率が1を超える、低屈折率膜における表面粗さが相対的に大きくなり、光散乱が生じやすくなり、結果として、反射率や、透明性が低下する場合があるためである。したがって、

$R1/R2$ の比率を0.01~1の範囲内の値とすることが好ましく、0.2~1の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0025】この点、図5を参照してより詳細に説明する。図5は、横軸に $R1/R2$ の比率を採っており、左縦軸に耐擦傷性の評価点を採って示しており、右縦軸に全光線透過率の値(%)を採って示してある。図5中、曲線Aが耐擦傷性の変化を示すが、 $R1/R2$ の比率が0~0.2の範囲では、かかる比率が大きいほど耐擦傷性の評価点が向上することが理解される。一方、 $R1/R2$ の比率が0.2~1の範囲では、すべて耐擦傷性の評価点は5である。したがって、 $R1/R2$ の比率を0.2以上にするこにより、安定して優れた耐擦傷性が得られることが理解される。また、図5中、曲線Bが全光線透過率の変化を示すが、耐擦傷性の評価とほぼ同様の傾向をもって変化することが理解される。ただし、 $R1/R2$ の比率が0.2~1の範囲では、 $R1/R2$ の比率が0.2における全光線透過率と比較して、若干低下している傾向が見られる。これは、 $R1/R2$ の比率が大きくなるにつれて、低屈折率膜における表面粗さが相対的に大きくなり、光散乱が生じやすくなったためと思われる。

【0026】3.  $R2/D1$ の比率

また、本発明の実施形態において、 $R2/D1$ の比率を0.06~2の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる $R2/D1$ の比率が、0.06未満の値となると、低屈折率膜に対する高屈折率膜の表面粗さの影響が発揮されずに、耐擦傷性が著しく低下する場合があるためである。一方、かかる $R2/D1$ の比率が、2を超えると、低屈折率膜における表面粗さが相対的に大きくなり、光散乱が生じやすくなり、結果として、反射率や、透明性が低下する場合があるためである。したがって、 $R2/D1$ の比率を0.2~2の範囲内の値とすることが好ましく、0.4~1.5の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0027】この点、図8を参照してより詳細に説明する。図8は、横軸に $R2/D1$ の比率を採っており、左縦軸に耐擦傷性の評価点を採って示しており、右縦軸に全光線透過率の値(%)を採って示してある。図8中、曲線Aが耐擦傷性の変化を示すが、 $R2/D1$ の比率が0.02~0.2の範囲では、かかる比率が大きいほど耐擦傷性の評価点が向上することが理解される。一方、 $R2/D1$ の比率が0.2~1.2の範囲では、すべて耐擦傷性の評価点は5である。したがって、 $R2/D1$ の比率を0.2以上にするこにより、安定して優れた耐擦傷性が得られることが理解される。また、図8中、曲線Bが全光線透過率の変化を示すが、耐擦傷性の評価とほぼ同様の傾向をもって変化することが理解される。

## 【0028】4. 低屈折率膜(第1層)

(1) 低屈折率膜用硬化性組成物 1

低屈折率膜を形成するための低屈折率膜用硬化性組成物としては、特に制限されるものでないが、主成分として、フッ素系樹脂（フッ素化合物を含む）、シロキサン系樹脂（シリコーン樹脂や、ポリシラザン樹脂を含む。）、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂等の一種単独または二種以上の組み合わせを含むことが好ましい。これらの樹脂であれば、低屈折率膜として、強固な薄膜を形成することができ、結果として、低屈折率膜の耐擦傷性を著しく向上させることができるためである。また、これらの樹脂であれば、低屈折率膜における屈折率の値の調節が比較的容易なためである。

#### 【0029】(2) 低屈折率膜用硬化性組成物2

低屈折率膜を形成するための低屈折率膜用硬化性組成物としては、熱硬化性、光硬化性等のいずれの硬化性組成物であっても良いが、製造が容易であることから、熱硬化性の含フッ素組成物であることが好ましい。そして、このような含フッ素組成物の一例として、以下の(a)～(d)成分から構成された含フッ素組成物を挙げることができる。

- (a) 水酸基を有する含フッ素共重合体
- (b) 水酸基と反応し得る官能基を有する熱硬化剤
- (c) 硬化触媒
- (d) 有機溶剤

#### 【0030】① (a) 水酸基を有する含フッ素共重合体

(a)成分としては、分子内に水酸基を有する含フッ素共重合体であれば、好適に使用することができる。より具体的には、フッ素原子を含有する単量体と、水酸基を含有する単量体とを共重合して得ることができる。また、必要に応じて、これらの単量体以外のエチレン性不飽和単量体を添加することも好ましい。フッ素原子を含有する単量体としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、(フルオロアルキル)ビニルエーテル、(フルオロアルコキシアルキル)ビニルエーテル、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、パーフルオロ(アルコキシビニルエーテル)、フッ素含有(メタ)アクリル酸エステル等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。なお、フッ素原子を含有する単量体の配合量は特に制限されるものではないが、10～99モル%の範囲内の値であることが好ましく、より好ましくは、15～97モル%の範囲内の値である。

【0031】また、水酸基を含有する単量体としては、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシペンチルビニルエーテル、ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシエチルアリルエーテル、ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル、アリルアルコール、ヒドロキシエチル(メ

タ)アクリル酸エステル等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。なお、水酸基を含有する単量体の配合量は特に制限されるものではないが、1～20モル%の範囲内の値であることが好ましく、より好ましくは、3～15モル%の範囲内の値である。

#### 【0032】② (b) 水酸基と反応し得る官能基を有する熱硬化剤

水酸基と反応し得る官能基を有する熱硬化剤（以下、単に熱硬化剤と称する場合がある。）としては、分子内にメチロール基およびアルコキシ化メチル基あるいはいずれか一方を2個以上有するメラミン化合物を使用することが好ましい。より具体的には、ヘキサメチルエーテル化メチロールメラミン化合物、ヘキサブチルエーテル化メチロールメラミン化合物、メチルブチル混合エーテル化メチロールメラミン化合物、メチルエーテル化メチロールメラミン化合物、ブチルエーテル化メチロールメラミン化合物等のメチル化メラミン化合物等が好ましい。また、熱硬化剤の添加量を、水酸基を有する含フッ素共重合体100重量部に対して、1～70重量部の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる熱硬化剤の添加量が、1重量部未満となると、水酸基を有する含フッ素共重合体の硬化が不十分となる場合があるためであり、一方、70重量部を超えると、低屈折率膜用硬化性組成物の保存安定性が低下する場合があるためである。

#### 【0033】③ (c) 硬化触媒

硬化触媒としては、水酸基含有重合体と硬化剤との間の反応を促進するものであれば、好適に使用することができるが、高屈折率膜用硬化性組成物における硬化触媒と同様の硬化触媒を使用することが好ましい。このような硬化剤としては、有機酸、無機酸およびこれらと塩基性化合物との塩をもちいることができ、パラトルエン硫酸、メタンスルホン酸、酢酸、蟻酸などの有機酸、塩酸、リン酸、硝酸、硫酸などの無機酸、及び、これらのアンモニウム塩を挙げることができる。また、硬化触媒の添加量についても特に制限されるものではないが、上述した水酸基を有する含フッ素共重合体と、水酸基と反応し得る官能基を有する熱硬化剤との合計量を100重量部としたときに、当該硬化触媒の添加量を0.1～30重量部の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる硬化触媒の添加量が0.1重量部未満となると、硬化触媒の添加効果が現れない場合があるためであり、一方、硬化触媒の添加量が30重量部を超えると、低屈折率膜用硬化性組成物の保存安定性が低下する場合があるためである。

#### 【0034】④ (d) 有機溶剤

低屈折率膜用硬化性組成物に使用する有機溶剤としては、後述する高屈折率膜用硬化性組成物に使用する有機溶剤と同様の種類を使用することが好ましい。また、有機溶剤の添加量を、水酸基を有する含フッ素共重合体1

0.0重量部に対して、500~10,000重量部の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる有機溶剤の添加量が500重量部未満となると、均一な膜厚を有する低屈折率膜を形成することが困難となる場合があるためであり、一方、10,000重量部を超えると、低屈折率膜用硬化性組成物の保存安定性が低下する場合があるためである。

【0035】(3) 表面粗さ  
低屈折率膜における表面粗さ ( $R1 = JIS\ B0601$  に準拠した  $Rz$ ) を  $2\mu m$  以下の値とすることが好ましい。この理由は、かかる表面粗さ ( $R1$ ) が、 $2\mu m$  を超えると、耐擦傷性が著しく低下する場合があるためである。したがって、表面粗さ ( $R1$ ) を、 $4\mu m$  以下の値とすることがより好ましく、 $0.02 \sim 1\mu m$  の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0036】(4) 屈折率  
低屈折率膜における屈折率 ( $Na-D$  線の屈折率、測定温度  $25^\circ C$ ) を  $1.35 \sim 1.50$  の範囲内の値とすることがより好ましい。この理由は、かかる屈折率が  $1.35$  未満の値となると、使用可能な材料の種類が過度に制限される場合があり、一方  $1.5$  を超えると、高屈折率膜と組み合わせた場合に、反射防止効果が著しく低下する場合があるためである。したがって、低屈折率膜の屈折率を、より好ましくは  $1.35 \sim 1.45$  の範囲内の値とすることであり、 $1.35 \sim 1.42$  の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0037】また、低屈折率膜を設ける場合、より優れた反射防止効果が得られることから、高屈折率膜と間の屈折率差を  $0.05$  以上の値とすることが好ましい。この理由は、低屈折率膜と、高屈折率膜との間の屈折率差が  $0.05$  未満の値となると、これらの反射防止膜層での相乗効果が得られず、却って反射防止効果が低下する場合があるためである。したがって、低屈折率膜と、高屈折率膜との間の屈折率差を  $0.1 \sim 0.5$  の範囲内の値とすることがより好ましく、 $0.15 \sim 0.5$  の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0038】(5) 膜厚  
また、低屈折率膜の膜厚 ( $D1$ ) についても特に制限されるものではないが、 $2\mu m$  以下の値とすることが好ましい。この理由は、かかる低屈折率膜の膜厚が  $2\mu m$  を超えると、高屈折率膜における表面粗さ ( $R2$ ) を低屈折率膜に反映する効果が低下する場合があるためである。ただし、低屈折率膜の膜厚が過度に薄くなると、塗膜強度や耐擦傷性が低下する場合がある。したがって、低屈折率膜の膜厚を  $0.02 \sim 1\mu m$  の範囲内の値とすることが好ましく、 $0.03 \sim 0.5\mu m$  の範囲内の値とすることがより好ましく、 $0.04 \sim 0.3\mu m$  の範囲内の値とすることがさらに好ましい。また、このような関係を容易に理解できるように、図6に、低屈折率膜の膜厚 ( $D1$ ) と、耐擦傷性および反射率との関係を示

す。図6は、横軸に  $D1$  の膜厚 ( $\mu m$ ) を採って示してあり、左縦軸に耐擦傷性の評価点を採って示してあり、右縦軸に反射率の値 (%) を採って示してある。図6中、曲線Aが耐擦傷性の変化を示すが、 $D1$  の値が  $0.05 \sim 0.15\mu m$  の範囲では、安定して優れた耐擦傷性が得られることが理解される。また、図6中、曲線Bが反射率の変化を示すが、 $D1$  の値が  $0.05 \sim 0.15\mu m$  の範囲では、安定して優れた反射率が得られることが理解される。なお、低屈折率膜の膜厚 ( $D1$ ) は、例えば、図9~図10に示す電子顕微鏡写真の断面における低屈折率膜の粗さ曲線の平均線と、下地としての高屈折率膜の粗さ曲線の平均線との距離から算出される値である。

【0039】(6) 形成方法  
低屈折率膜を形成するにあたり、低屈折率膜用硬化性組成物を高屈折率膜に対して塗布 (コーティング) して、低屈折率膜形成用の塗膜を形成することが好ましい。このようなコーティング方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、またはインクジェット法等のコーティング方法を用いることができる。次いで、高屈折率膜の一部と反応させて、全体として強固な塗膜を形成できるところから、低屈折率膜用硬化性組成物からなる塗膜を熱硬化することが好ましい。この場合、 $30 \sim 200^\circ C$ 、 $0.1 \sim 180$  分間の条件で加熱するのが好ましい。この理由は、このような加熱条件であれば、基材や形成される反射防止膜を損傷することなく、より効率的に反射防止性に優れた反射防止膜積層層を得ることができるためである。したがって、低屈折率膜を形成する際の加熱条件としては、 $50 \sim 160^\circ C$  で、 $0.2 \sim 120$  分間の条件で加熱することがより好ましく、 $60 \sim 140^\circ C$  で、 $0.5 \sim 60$  分間の条件で加熱することがさらに好ましい。

【0040】5. 高屈折率膜 (第2層)  
(1) 高屈折率膜用硬化性組成物  
高屈折率膜を形成するための高屈折率膜用硬化性組成物としては、特に制限されるものではないが、被膜形成成分として、エポキシ樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、アルキド系樹脂、シアネート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン樹脂等の一種単独または二種以上の組み合わせを含むことが好ましい。これらの樹脂であれば、高屈折率膜として、強固な薄膜を形成することができ、結果として、構造体の耐擦傷性を著しく向上させることができるためである。しかしながら、通常、これらの樹脂単独での屈折率は  $1.45 \sim 1.62$  であり、高い反射防止性能を得るには十分でない場合がある。そのため、高屈折率の無機粒子、例えば金属酸化物粒子を配合することがより好ましい。また、硬化形態としては、熱硬化、紫外



線硬化、電子線硬化できる硬化性組成物を用いることができるが、より好適には生産性の良好な紫外線硬化性組成物を用いられる。

#### 【0041】(2) 高屈折率膜用硬化性組成物2

また、高屈折率膜を形成するための高屈折率膜用硬化性組成物として、以下の(A)～(D)成分を含むことが好ましい。

- (A) 平均粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ 以下の無機酸化物粒子
- (B) 光重合可能な官能基を有する化合物
- (C) 光重合開始剤
- (D) 有機溶剤

#### 【0042】① (A) 無機酸化物粒子

(A) 成分としての無機酸化物粒子は、平均粒子径(数平均粒子径、以下、同様である。)が0.1  $\mu\text{m}$ 以下のものが好適に用いられる。この理由は、無機酸化物粒子の平均粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ を超えると、構造体において無機酸化物粒子を均一に分散させることが困難となり、また、製造時に、高屈折率膜用硬化性組成物において無機酸化物粒子が沈降しやすくなり、保存安定性に欠ける場合があるためである。また、無機酸化物粒子の平均粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ を超えると、得られる反射防止膜の透明性が低下したり、潮度(ハイズ値)が上昇する場合があるためである。したがって、無機酸化物粒子の平均粒子径を0.08  $\mu\text{m}$ 以下の値とするのがより好ましく、0.05  $\mu\text{m}$ 以下の値とするのがさらに好ましい。なお、無機酸化物粒子の平均粒子径は、電子顕微鏡によって測定される粒径の数平均値である。

【0043】また、(A)成分である無機酸化物粒子の種類は、屈折率の調整の容易さや透明性等を考慮して決定することが好ましいが、より具体的には、酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ 、屈折率1.47)、酸化ジスニウム( $\text{ZrO}_2$ 、屈折率2.05)、酸化スズ( $\text{SnO}_2$ 、屈折率2.00)、アンチモンドープ酸化スズ( $\text{ATO}$ 、屈折率1.95)、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ 、屈折率2.3～2.7)、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ 、屈折率1.90)、スズドープ酸化インジウム( $\text{ITO}$ 、屈折率1.95)、酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ 、屈折率2.2)、酸化セレン( $\text{SeO}_2$ 、屈折率1.95)、酸化アンチモン( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、屈折率1.71)、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、屈折率1.63)、酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、屈折率1.87)、およびアンチモン酸亜鉛( $\text{AZO}$ 、屈折率1.90)等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。ただし、これらの無機酸化物粒子のうち、比較的少量の添加で硬化後の屈折率の値を1.5以上の値に容易に調節することができ、しかも帯電防止機能を付与

可以从することから、屈折率が1.9以上の金属酸化物粒子を使用することが好ましい。具体的には酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、酸化亜鉛、スズドープ酸化インジウム等を使用することが好ましい。また、耐擦傷性をより高めることから、アンチモンドープ酸化スズ、酸化

亜鉛、スズドープ酸化インジウム、アンチモン酸亜鉛、および酸化アルミニウムからなる群から選択される少なくとも一種の無機酸化物粒子を添加することが好ましい。

【0044】また、無機酸化物粒子に対して、カップリング剤処理することが好ましい。ここで、カップリング剤処理とは、無機酸化物粒子とカップリング剤とを混合することにより表面を改質する操作を意味し、物理吸着、化学結合を形成する反応いづれを用いてもよいが、好ましくは、化学結合を形成する反応が好ましい。無機酸化物粒子がカップリング剤処理にあることにより、高屈折率膜(第2層)における無機酸化物粒子と有機樹脂間の結合力を高めることができ、結果として、低屈折率膜(第1層)における耐擦傷性を著しく向上させることができるためである。また、このようにカップリング剤処理することにより、無機酸化物粒子との分散性を向上させ、製造時における高屈折率膜用硬化性組成物の保存安定性を向上させることも可能である。

【0045】ここで、カップリング剤処理を実施するにあたり、好ましいカップリング剤としては、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、等の分子内に不飽和二重結合を有する化合物群、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等の分子内にエポキシ基を有する化合物群、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどの分子内にアミノ基を有する化合物群、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどの分子内にメルカプト基を有する化合物群、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等のアルキルシラン類、テトラブトキシシチタン、テトラブトキシジルコニウム、テトライソプロポキシアルミニウム等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。また、市販のカップリング剤としては、例えば、日本ユニカー(株)製のA-1100、A-1102、A-1110、A-1120、A-1122、Y-9669、A-1160、AZ-6166、A-151、A-171、A-172、A-174、Y-9936、AZ-6167、AZ-6134、A-186、A-187、A-189、AZ-6129、A-1310、AZ-6189、A-162、A-163、AZ-6171、A-137、A-153、A-1230、A-1170、A-1289、Y-5187、A-2171、Y-11597などの、東レダウコーニング・シリコン(株)製のSH6020、SH6023、SH6026、SZ6030、SZ6032、AY-43-038、SH-6040、SZ-6050、SH6062、SH6076、SZ6083、SZ6300などを挙げることができる。

【0046】これらの中で、好ましいカップリング剤は、有機樹脂と共重合もしくは架橋反応する官能基を有する組み合わせが選ばれる。また、これら市販のカップリング剤以外のカップリング剤を製造して用いることができる。そのような例としては $\gamma$ -メルカプトプロピル

トリメトキシシラン、イソホロンジソシアネート、ペンタエリスリトールトリアクリレートをチオウランおよびウレタン結合を介して結合させた3官能性アクリルシラン化合物を用いてもよい。なお、カブリング剤処理量を、無機凝化物粒子100重量部に対して、0.1~20重量部の割合とすることが好ましく、1~10重量部の割合とすることがより好ましく、5~50重量部の割合とすることがさらに好ましい。

【0047】また、無機酸化物粒子の含有量を、全体量に対して、 $10 \sim 90 \text{ vol} \%$  の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる無機酸化物粒子の含有量が、 $10 \text{ vol} \%$  未満の値となると、高屈折率膜（第2層）の表面粗さを調節することが困難となる場合があるためである。結果として、低屈折率膜（第1層）の耐擦傷性が低下する場合があるためである。一方、無機酸化物粒子の含有量が、 $90 \text{ vol} \%$  を超えた値となると、高屈折率膜の機械的強度が低下し、結果として、低屈折率膜の耐擦傷性が低下する場合があるためである。したがって、無機酸化物粒子の含有量を  $20 \sim 70 \text{ vol} \%$  の範囲内の値とすることがより好ましく、かかる無機酸化物粒子の含有量を  $30 \sim 50 \text{ vol} \%$  の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0048】② (B) 光重合可能な官能基を有する化合物

(B) 成分は、分子内に光重合可能な官能基を有する化合物であれば、好適に使用することができる。そのような光重合可能な官能基としてはラジカル重合性基の例を挙げると、スチリル基、(メタ) アクリロイル基、などがあり、カチオン重合性基としては、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基、などを挙げることもできる。これらは1種以上組み合わせて用いてもよい。また、前述したカップリング剤の中からラジカルもしくはカチオン重合性基を有する化合物を選ぶこともできる。これらの中で、(メタ) アクリロイル基を有する化合物が好適に用いられる。このような(メタ) アクリル化合物としては、塗膜強度が強靱であることから多官能性アクリレート類が好ましく、そのような化合物としては、例えば、ペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ) アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ(メタ) アクリレートがあり、市販品として、DPCA-20、-30、-60、-120、HX-220、-620、D-310、D-330、DPA、KAYAMER-PM1、-PM2、-PM21(以上 日本化薬(株)製)等を挙げることもできる。

【0049】また、(B)成分の添加量を、(A)成分

の無機酸化物粒子100重量部に対して、1~100重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、

(B)成分の添加量が1重量部未満となると、得られる高屈折率膜の基材に対する密着力が低下する場合があるためであり、一方、(B)成分の添加量が100重量部を超えると、相对的に無機炭化物粒子量が減少し、硬化後における反射防止膜の屈折率の調整が困難となる場合があるためである。したがって、(A)成分100重量部に對する、(B)成分の添加量を3〜70重量部の範囲内の値とするのがより好ましい、5〜50重量部の範囲内の値とするのがより好ましい。

【0050】③ (C) 光重合開始剤

(C)成分としては、光ラジカル発生剤や、光酸発生剤が挙げられる。また、(C)成分は、それぞれ単独で使用することもできるが、光ラジカル発生剤と、光酸発生剤とを併用してもよい。また、(C)成分の使用量も特に制限されるものではないが、例えば、(B)成分10重量部に対して、好ましくは0.1~40重量部、より好ましくは1~30重量部の範囲内の値とすることである。この理由は、(C)成分の使用量が0.1重量部未満となると、(C)成分の硬化が不十分となる場合があるためである。一方、(C)成分の使用量が40重量部を超えると、(C)成分が可塑剤として働き、塗膜強度が低下する場合があるためである。

【0051】このような光重合開始剤の具体例を示す

と、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、  
2,2-ジメトキシ-2-フェニルプロパントフェノン、キ  
サントン、フルオレン、ペンザアルデヒド、フルアレ  
ン、アントラキノ、トリフェニルアミン、カルバゾ  
ル、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェ  
ノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-  
ジアミノベンゾフェノン、ミヒラケトン、ベンゾジ  
プロピルエーテル、ベンゾジエチルエーテル、ベンジ  
ルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニ  
ル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オール、  
2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパ  
ン-1-オール、チオキサントン、ジエチルチオキサント  
ン、2-イソブチルチオキサントン、2-クロロチオ  
キサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェ  
ニル]-2-モルホリノプロパン-1-オール、2,  
4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオ  
キシド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,  
4,4-トリメチルベンチルホスフィンオキシドなどを  
挙げることができる。

【0052】また、光照射により酸を発生する化合物、すなわち、光酸発生剤もカチオン重合性の有機樹脂、モノマーと併用することで硬化被膜を形成することが可能である。このような光酸発生剤としては、有機オニウム塩の化合物が好ましく、例えば、ヘキサフルオロアンチモンエート塩、ペンタフルオロビドロキシアニオンエート

塩、ヘキサフルオロホスファート塩、ヘキサフルオロアルゲネート塩などがあり、市販品としてはユニオンカーバイド社製のサイラキュアUVI-6970、UVI-6974、UVI-6990、日本曹達(株)製のCIT-1682、サトマー社製のCD-1010、CD-1011、CD-1012、旭電化工業(株)製のSP-170、SP-171、SP-172などを挙げることができる。

【0053】これらの中で好ましい例は、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル、2,2-ジメチル-2-フェニルアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメチル-4-トリメチルベンチルホスフィンオキシド)である。また、これらの光重合開始剤の市販品としては、Irgacure 184、369、651、500、907、CGI 1700、CGI 1750、CGI 1850、CG 24-61、Darocur 1116、1173(以上、チバスペシャルティケミカルズ(株)製)；Lucirin TPO、LR 8728(BASF社製)；ユベクリル P36(UCB社製)などが挙げられる。好ましい例を挙げると、Irgacure 184、Irgacure 651、Irgacure 907、Darocur 1173、Lucirin TPOである。

#### 【0054】④ (D) 有機溶剤

また、高屈折率膜用硬化性樹脂組成物においては有機溶剤を配合することができ、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセチルアセトンなどのケトン類、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル基含有アルコール類、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのヒドロキシエステル、およびアセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸ブチルなどのβ-ケトエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などからなる群から選択される少なくとも一種の有機溶剤を使用することが好ましい。これらの中で、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセチルアセトンなどのケトン類が好ましい。このような有機溶剤を使用することにより、高屈折率膜用硬化性組成物から高屈折率膜を形成する際に、かかる高屈折率膜における表面粗さ(Rz)の制御がさらに容易となる。

【0055】また、(D)成分の添加量についても特に制限されるものではないが、高屈折率硬化性組成物中20～99.5重量%、好ましくは、50～99重量%となる範囲で用いられる。この理由は、(D)成分の添加量が20重量%未満となると、高屈折率膜用硬化性組成物の粘度が増加して塗布性が低下する場合があるため

あり、一方、99.5重量%を越えると形成される高屈折率膜の膜厚が薄すぎて十分な耐擦傷性が発現しない場合があるためである。

#### 【0056】⑤ その他

高屈折率膜用硬化性組成物には、本発明の目的や効果を損なわない範囲において、光増感剤、重合禁止剤、重合開始助剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、無機充填剤、顔料、染料等の添加剤をさらに含有させることも好ましい。

#### 【0057】(3) 高屈折率膜用硬化性組成物3

また、高屈折率膜を形成するための別な高屈折率膜用硬化性組成物として、以下の(a-1)および(a-2)を有機溶媒中で反応させて得られる硬化性組成物も挙げられる。

(a-1) 1次塩基が0.1μm以下で、粉体抵抗が100Ω・cm以下の屈折率が1.9以上の導電性金属酸化物粒子

(a-2) シランカップリング剤として、分子内にウレタン結合[-O-C(=O)-NH-]およびチオウレタン結合[-S-C(=O)-NH-]、あるいはいずれか一方のウレタン結合と、不飽和二重結合とを有するアルコキシシラン化合物とを有する高屈折率膜用硬化性組成物であれば、帯電防止性、透明性、硬度、耐擦傷性、および密着性に優れるとともに、高屈折率の塗膜(被膜)を形成することができる。

#### 【0058】(4) 表面粗さ(R2)

高屈折率膜(第2層)における表面粗さR2(JIS B0601に準拠のRz)を0.01～2μmの範囲内の値とする。この理由は、かかるR2が、0.01μm未満の値となると、低屈折率膜と高屈折率膜との接触面積が小さくなり、耐擦傷性が著しく低下するためである。一方、かかるR2が2μmを超えると、低屈折率膜における表面粗さが相対的に大きくなり、光散乱が生じやすくなり、結果として、反射率や、透明性が低下するためである。したがって、R2を0.05～1μmの範囲内の値とすることが好ましく、0.02～0.5μmの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

#### 【0059】(5) 屈折率

また、高屈折率膜における屈折率(Na-D線の屈折率、測定温度25℃)を1.45～2.1の範囲内の値とするのがより好ましい。この理由は、かかる屈折率が1.45未満の値となると、低屈折率膜と組み合わせた場合に、反射防止効果が著しく低下する場合があるためであり、一方、2.1を超えると、使用可能な材料が過度に制限される場合があるためである。したがって、低屈折率膜の屈折率を、より好ましくは1.55～2.0の範囲内の値とすることであり、1.6～1.9の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

#### 【0060】(6) 膜厚

高屈折率膜の膜厚(D2)は、特に制限されるものではないが、0.01~50 $\mu\text{m}$ の範囲内の値であることが好ましい。この理由は、かかる高屈折率膜の膜厚が0.01 $\mu\text{m}$ 未満となると、低屈折率膜と組み合わせる場合に、反射防止効果や基材に対する密着性が低下して、低屈折率膜における耐擦傷性についても低下する場合があるためである。一方、高屈折率膜の膜厚が50 $\mu\text{m}$ を超えると、高屈折率膜における光吸収が大きくなり、光透過率が低下する場合があるためである。したがって、高屈折率膜の膜厚を0.02~10 $\mu\text{m}$ の範囲内の値とするのがより好ましく、0.05~2 $\mu\text{m}$ の範囲内の値とするのがさらに好ましく、0.05~0.2 $\mu\text{m}$ の範囲内の値とするのが特に好ましい。

【0061】また、このような関係を容易に理解できるように、図7に、高屈折率膜の膜厚(D2)と、高屈折率膜における耐擦傷性、および全光線透過率との関係をそれぞれ示す。図7は、横軸にD2の膜厚( $\mu\text{m}$ )を採って示してあり、左縦軸に耐擦傷性の評価値を採って示してあり、右縦軸に全光線透過率の値(%)を採って示してある。図7中、曲線Aが耐擦傷性の変化を示すが、D2の値が0.05~1 $\mu\text{m}$ の範囲では、安定して優れた耐擦傷性が得られることが理解される。また、図7中、曲線Bが全光線透過率の変化を示すが、D2の値が0.1 $\mu\text{m}$ から1 $\mu\text{m}$ へと増加すると、全光線透過率の値が若干低下する傾向が見られる。この理由は、D2の値が増加したことにより、高屈折率膜における光吸収が増加したためと理解される。なお、高屈折率膜の膜厚は、低屈折率膜と同様に測定することができる。例えば、図9~図10に示す断面の顕微鏡写真において、高屈折率膜におけるJISB0601に規定される粗さ曲線の平均線と、下地としてのハードコート層の粗さ曲線の平均線との距離から算出される値である。

#### 【0062】(7) 形成方法

##### ①形成方法1

高屈折率膜を形成するに際して、高屈折率膜用の塗液を形成した後、高屈折率膜用硬化性組成物を紫外線硬化または電子線硬化することが好ましい。この場合、例えば、紫外線照射装置(メタルハライドランプや、高圧水銀ランプ等)を用い、0.001~10 $\text{J}/\text{cm}^2$ の光照射条件とすることが好ましい。この理由は、このような照射条件であれば、十分硬化した高屈折率膜が得られる一方、製造時間が過度に長くなることが無いためである。したがって、照射条件を、0.01~5 $\text{J}/\text{cm}^2$ とすることがより好ましく、0.1~3 $\text{J}/\text{cm}^2$ とすることがさらに好ましい。また、電子線照射の場合は、酸素を低減した不活性ガスの雰囲気下、加圧電圧10~300kV、電子密度0.02~0.30 $\text{mA}/\text{cm}^2$ 、線量1~10Mradで行われる。なお、高屈折率膜用硬化性組成物中の粒子の種類、平均粒子径、粒子の添加量、溶剤種、あるいは高屈折率膜の膜厚等の条件

を適宜変更することにより、光照射するだけで高屈折率膜の表面に凹凸を設けることが可能である。

##### 【0063】②形成方法2

高屈折率膜を形成する工程において、複数回塗りを実施することが好ましい。この理由は、同じ膜厚の高屈折率膜を形成することを想定した場合、一度で塗布形成すると、無機酸化物粒子が膜内で沈降し、表面凹凸を形成することが困難となる場合があるためである。すなわち、複数回塗りを実施することにより、無機酸化物粒子を表面に突出または露出させることが容易となるため、高屈折率膜表面に精度良く凹凸を形成することができる。この際、複数回塗りの最終回の膜厚を相対的に薄くすることが好ましい。したがって、例えば、5.0 $\mu\text{m}$ の膜厚の高屈折率膜を形成する場合、一度塗りで高屈折率膜を形成するのではなく、一旦、4.9 $\mu\text{m}$ の膜厚の高屈折率膜を形成したのち、さらにその上に0.1 $\mu\text{m}$ の高屈折率膜を形成するように、複数回に分けて高屈折率膜を形成することが好ましい。

##### 【0064】6. ハードコート層

反射防止積層層体を構成するにあたり、高屈折率膜(第2層)の下側にハードコート層(第3層と称する場合がある)を設けることが好ましい。このようにハードコート層を設けることにより、高屈折率膜(第2層)を強固に固定することができる。したがって、かかる高屈折率膜が内部に侵入した低屈折率膜(第1層)においても、ハードコート層の働きにより、耐擦傷性をより向上させることができる。また、ハードコート層の構成材料についても特に制限されるものではないが、シロキサン樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂などの一種単独または二種以上の組み合わせを挙げることができる。これらの中で高い強度を有する材料としては、例えば、特開昭63-117074に示されるアルキルアルコキシシランとコロイド状シリカを親水性溶媒中で反応させて得られる熱硬化型ハードコート組成物や、特開平9-100111に示される反応性シリカ粒子が分散された紫外線硬化型のハードコート組成物や、ウレタンアクリレートと多官能性アクリレートとを主成分とする公知の紫外線硬化型ハードコート組成物を挙げることができる。

【0065】また、ハードコート層の膜厚を0.1~50 $\mu\text{m}$ の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、ハードコート層の膜厚が0.1 $\mu\text{m}$ 未満となると、低屈折率膜を強固に固定することが困難となる場合があるためであり、一方、膜厚が50 $\mu\text{m}$ を超えると、製造が困難となったり、あるいは、フィルム用途に用いた場合に屈曲性が低下する場合があるためである。したがって、ハードコート層の膜厚を0.5~30 $\mu\text{m}$ の範囲内の値とするのがより好ましく、1~20 $\mu\text{m}$ の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

##### 【0066】7. ガスバリア層

反射防止膜積層体を製造するにあたり、高屈折率膜（第2層）の下方にガスバリア層を設けることが好ましい。このようにガスバリア層を設けることにより、酸素や水蒸気の透過を著しく制限することができる。したがって、反射防止膜積層体の耐久性はもちろんのこと、かかる反射防止膜積層体が含まれる構成物品の耐久性を向上させることができる。また、ガスバリア層の構成材料についても特に制限されるものではないが、水酸基含有高分子を含むことが好ましい。さらに、ガスバリア層の構成材料としては、例えば、塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂、フッ素樹脂、エチレン/酢酸ビニル共重合体や、特開平7-266485に開示されている金属アルコキシドの加水分解物、多価イソシアネート化合物、及びメラミン縮合物との組成物を挙げることができる。また、広く当業界で実施されている金属アルミニウムの蒸着膜、酸化ケイ素のプラズマCVD膜など気相法で形成される無機膜を用いることができる。これらは一種単独または二種以上の組み合わせを挙げることができる。

【0067】また、ガスバリア層の膜厚を0.1~10  $\mu\text{m}$ の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、ガスバリア層の膜厚が0.1  $\mu\text{m}$ 未満となると、ガスバリア効果が低下する場合があるためであり、一方、膜厚が10  $\mu\text{m}$ を超えると、製造時間が長時間になるため、生産性の低下が問題となり、また、積層体の柔軟性が低下する問題が発生する。したがって、ガスバリア層の膜厚を0.5~8  $\mu\text{m}$ の範囲内の値とするのがより好ましく、1~5  $\mu\text{m}$ の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

#### 【0068】8. 基材

次に、高屈折率膜、あるいは必要に応じてハードコート層等を設けるための基材について説明する。かかる高屈折率膜等を設ける基材の種類は特に制限されるものではないが、例えば、ポリエチレン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリルカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアクリレート樹脂、ノルボルネン樹脂、アクリルスチレン樹脂、およびガラス等からなる基材を挙げることができる。例えば、これらの基材を含む反射防止膜積層体とすることにより、カメラのレンズ部、テレビ（CRT）の画面表示部、あるいは液晶表示装置におけるカラーフィルター等の広範な反射防止膜等の利用分野において、反射防止効果はもちろんのこと、優れた耐擦傷性や透明性が得られ、しかも優れた機械的強度や耐久性を得ることができる。また、例えば、これらの基材を含むガスバリア材とすることにより、トリアセチルセルロースなどの吸湿性に問題のある透明基材を使用している液晶表示パネル用偏光フィルムの等の利用分野において、ガスバリア性効果により偏光フィルムの性能が安定する効果が得られる。また、水分、酸素により劣化しやすい太陽電池パネルの長期耐久性が改善される。これらに加え、優れた耐

擦傷性や透明性が得られ、しかも優れた機械的強度や耐久性を得ることができる。

#### 【0069】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例の記載に限定されるものではない。また、実施例中、各成分の配合量は特に記載のない限り重量部を意味している。

#### 【0070】【実施例1】

##### （1）低屈折率膜用硬化性組成物の調製

##### 10 ①水酸基を有する含フッ素重合体の調製

内容積1.5リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブ内を窒素ガスで十分置換処理した後、酢酸エチル500gと、エチルビニルエーテル（EVE）34.0gと、ヒドロキシエチルビニルエーテル（HEVE）41.6gと、パーフルオロビニルビニルエーテル（FPVE）75.4gと、過酸化ラウロイル1.3gと、シリコーン含有高分子アゾ開始剤（和光純薬工業（株）製、商品名：VPS1001）7.5gと、反応性乳化剤（旭電化工業（株）製、商品名：NR-30）1gとを仕込み、ドライアイス-メタノールで-50℃まで冷却した後、再度窒素ガスで系の酸素を除去した。次いで、ヘキサフロプロピレン（HFP）119.0gをさらに仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が70℃に達した時点で圧力は、5.5  $\times 10^5$  Paを示した。その後、攪拌しながら、70℃、20時間の条件で反応を継続し、圧力が2.3  $\times 10^5$  Paに低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出し、オートクレーブを開放し、固形分濃度30.0重量%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液を、メタノールに投入し、ポリマーを析出させた後、メタノールによりさらに洗浄し、50℃で真空乾燥を行い、170gの水酸基を有する含フッ素重合体を得た。

【0071】得られた水酸基を有する含フッ素共重合体について、固相粘度（N、N-ジメチルアセトアミド溶剤使用、測定温度25℃）を測定したところ、0.28 dl/gであった。また、かかる含フッ素重合体について、ガラス転移温度を、DSCを用い、昇温速度5℃/分、窒素気流中の条件で測定したところ、31℃であった。また、かかる含フッ素重合体について、フッ素含量を、アリザリンコンプレクソ法を用いて測定したところ、51.7%であった。さらに、かかる含フッ素重合体について、水酸基価を、無水酢酸を用いたアセチル法により測定したところ、102 mg KOH/gであった。

##### 【0072】②低屈折率膜用硬化性組成物の調製

攪拌機付の容器内に、①で得られた水酸基を有する含フッ素共重合体100gと、サイメックス303（三井サイテック（株）製、アルコキシ化メチルメラミン化合物）11.1gと、メチルイソブチルケトン（以下、MIBK



と称する。) 3、736gとをそれぞれ添加し、110℃、5時間の条件で攪拌し、水酸基を有する含フッ素共重合体とサイメル303とを反応させた。次いで、キタリスト4040(三井サイテック(株)製、固形分濃度40重量%) 11.1gをさらに添加し、10分間攪拌して、粘度1mPa・s(測定温度25℃)の低屈折率膜用硬化性組成物(以下、塗布液Aと称する場合がある。)を得た。

【0073】なお、得られた低屈折率膜用硬化性組成物から得られる低屈折率膜の屈折率を測定した。すなわち、低屈折率膜用硬化性組成物を、ワイヤーバーコート( #3)を用いて、シリコンウエハ上に塗工し、室温で5分間風乾して、塗膜を形成した。次いで、熱風乾燥器中において、140℃、1分間で塗膜を硬化させ、0.3μmの膜厚の低屈折率膜を形成した。得られた低屈折率膜におけるNa-D線の屈折率を、測定温度25℃の条件下で、分光エリプソメーターを用いて測定した。その結果、屈折率は1.40であった。なお、膜厚の評価は断面切片の透過型電子顕微鏡での観察より求め、界面が平坦でない塗膜の膜厚はJIS B0601で規定される粗さ曲線での測定長1μmとして求めた平均線間の距離で定義した。また、低屈折率膜における表面粗さ(Rz)を、JIS B0601に準拠して測定した。すなわち、硬化フィルムの断面切片を透過型電子顕微鏡での観察より求め、測定長1μmでの低屈折率膜における表面粗さ(Rz)として求めた。また、Rzに面内での方向性がある場合は、水平面のx軸方向のRzxとy軸方向のRzyの平均をRzとして定義した。得られた結果を表1に示す。

【0074】(2) 高屈折率膜用硬化性組成物の調製  
①反応性アルコキシシランの製造  
容器内のメルカプトプロピルトリメトキシシラン7.8gと、ジブチルスズジラウレート0.2gとからなる溶液に対し、イソホロンジイソシアネート20.6gを、乾燥空气中、50℃、1時間の条件で滴下した後、60℃、3時間の条件で、さらに攪拌した。これにベンタエリトリールトリアクリレート71.4gを、30℃、1時間の条件で滴下した後、60℃、3時間の条件で、さらに攪拌し、反応液とした。この反応液中の生成物、すなわち反応性アルコキシシランにおける残存イソシアネート量をFT-IRで測定したところ、0.1重量%以下であり、各反応がほぼ定量的に行われたことを確認した。また、分子内に、チオウレタン結合と、ウレタン結合と、アルコキシシリル基と、反応性不飽和結合とを有することを確認した。

【0075】②高屈折率膜用硬化性組成物の調製  
攪拌機付きの容器内に、アンチモンドープ酸化錫分散液(石原テクノ(株)製、SNS-10M、分散溶媒メチルエチルケトン、アンチモンドープ酸化錫含量27.4重量%、固形分30重量%、動的光散乱法による重量平

均粒径40nm、数平均粒径22nm、以下、ATO微粒子分散液と称する場合がある。) 260gと、①で製造した反応性アルコキシシラン25gと、蒸留水0.3gと、p-ヒドロキシフェニルモノメチルエーテル0.03gとを混合し、65℃で、加熱攪拌した。5時間後、オルト蠟酸メチルエステル8gを添加し、さらに1時間加熱した。これに光重合開始剤として、イルガキュア907(チバスペシャルティケミカルズ(株)製) 6.1gと、MIBK1.708gとを添加して、高屈折率膜用硬化性組成物(固形分5重量%、固形分中のATO微粒子量78重量%、以下、塗布液Bと称する場合がある。)を得た。

【0076】(3) ハードコート層の作成  
乾燥空気下、反応性アルコキシシラン8.7gと、メチルエチルケトン分散シリカゾル(日産化学工業(株)製、商品名:MEK-ST、平均粒径22nm、シリカ濃度30重量%) 91.3gと、イソプロピルアルコール0.2gと、イオン交換水0.1gとからなる混合液を、80℃、3時間の条件で攪拌後、オルト蠟酸メチルエステル1.4gを添加し、さらに1時間同一温度で攪拌した。室温まで冷却後、トリメチロールプロパントリアクリレート(新中村化学工業(株)製、商品名:NKエステルA-TMPT) 21.9gと、トリメチロールプロパントリオキシエチルアクリレート(新中村化学工業(株)製、商品名:NKエステルA-TMPT-3E) 10.95gと、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバスペシャルティケミカルズ(株)製、商品名:イルガキュア184) 3.27gを混合して、ハードコート組成物(以下、塗布液Cと称する場合がある。)を調製した。

【0077】(4) 反射防止膜積層体の作成  
得られた塗布液Cを、ワイヤーバーコート( #12)を用いて、ポリエステルフィルムA4300(東洋紡績(株)製、膜厚188μm、)上に塗工し、オープン中、80℃、1分間の条件で乾燥し、塗膜を形成した。次いで、大気中、メタルハライドランプを用いて、0.3J/cm<sup>2</sup>の光照射条件下で塗膜を紫外線硬化させ、膜厚10μmであって、屈折率1.49のハードコート層を形成した。次いで、得られた塗布液Bを、ワイヤーバーコート( #3)を用いて、ハードコート層上に塗工し、オープン中、80℃、1分間の条件で乾燥し、塗膜を形成した。次いで、大気中、メタルハライドランプを用いて、0.3J/cm<sup>2</sup>の光照射条件下で塗膜を紫外線硬化させ、膜厚0.05μmであって、屈折率1.68の高屈折率膜を形成した。さらに、得られた塗布液Aを、高屈折率膜上に、ワイヤーバーコート( #3)を用いて塗工し、室温で5分間風乾して、塗膜を形成した。この塗膜を、オープンを用いて140℃、1分の条件で加熱し、膜厚0.05μmであって、屈折率1.40の低屈折率膜を得た。

## 【0078】(5) 反射防止膜積層体の評価

得られた反射防止膜積層体における耐擦傷性を以下の基準で評価した。また、得られた反射防止膜積層体における耐擦傷性、反射率、全光線透過率、および濁度(ヘイズ値)を下記に示す測定法により測定した。

## 【0079】①耐擦傷性

得られた反射防止膜積層体の表面を#0000スチールワールにより、荷重 $200\text{g}/\text{cm}^2$ の条件で30回こすり、反射防止膜積層体の耐擦傷性を以下の基準から目視にて評価した。得られた結果を表1に示す。

評価5: 傷の発生が全く観察されなかった。

評価4: 1~5本の傷の発生が観察された。

評価3: 6~50本の傷の発生が観察された。

評価2: 51~100本の傷の発生が観察された。

評価1: 塗膜剥離が観察された。

なお、評価3以上の耐擦傷性であれば、実用上許容範囲であり、評価4以上の耐擦傷性であれば実用上の耐久性が優れていることから好ましく、評価5の耐擦傷性であれば、実用上の耐久性が著しく向上することからさらに好ましいといえる。

## 【0080】②反射率および全光線透過率

得られた反射防止膜積層体における反射率(測定波長における最低反射率)および全光線透過率、分光反射率\*

硬化膜	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
第1層膜厚( $\mu\text{m}$ )	0.05	0.10	0.15	0.09	0.05	3.00
第2層膜厚( $\mu\text{m}$ )	0.05	0.10	0.15	0.18	1.00	0.05
第3層膜厚( $\mu\text{m}$ )	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
R1( $\mu\text{m}$ )	0.04	0.016	0.026	0.016	0.01	0.002
R1/D1	0.800	0.160	0.174	0.180	0.200	0.0008
R2( $\mu\text{m}$ )	0.060	0.072	0.030	0.046	0.01	0.060
R1/R2	0.670	0.220	0.870	0.348	1.000	0.033
R2/D1	1.20	0.72	0.20	0.511	0.20	0.02
R3( $\mu\text{m}$ )	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
耐スクラッチ性	5	5	5	5	5	1
反射率(%)	1.00	0.08	0.15	0.05	0.20	2.80
全光線透過率(%)	93	94	93	93	92	88
ヘイズ(%)	1.6	1.0	0.9	0.8	0.7	1.4

\*第1~第3層の硬化膜は塗布液A~Cを用いて形成した。

## 【0085】【実施例6】

## (1) ガスバリア性組成物の調製

還流冷却器および攪拌機を備えた反応器に、日本曹達(株)製テトラソプロポキシタン100gと、アセチルアセトン70gとを加え、 $60^\circ\text{C}$ 、30分の条件で攪拌し、チタンキレート化合物を得た。このチタンキレート化合物10gと、エチレン/ビニルアルコール共重合体(日本合成化学(株)製、商品名: ソーノールD2630; ケン化度98%以上、エチレン含有量26モル%、メルトフローインデックス $30\text{g}/10\text{分}$ )の固形分15%の水/ノープロピルアルコール溶液(水/ノープロピルアルコール重量比=6/4)100gを混合し、室温、1時間の条件で攪拌した。次いで、イソプロピルアルコール分散コロイダルシリカ(日産化学工業(株)

\*測定装置(大型試料室積分球付属装置150-09090を組み込んだ磁気分光光度計U-3410、日立製作所(株)製)により、JIS K7105(測定法A)に準拠して、波長 $340\sim700\text{nm}$ の範囲で測定した。すなわち、アルミの蒸着膜における反射率を基準(100%)として、各波長における反射防止膜積層体(反射防止膜)における最低反射率および全光線透過率を測定した。結果を表1に示す。

## 【0081】③濁度(ヘイズ値)

10 得られた反射防止膜積層体につき、カラーヘイズメータ(須賀製作所(株)製)を用いて、ASTM D1003に準拠してヘイズ値を測定した。得られた結果を表1に示す。

【0082】【実施例2~5】 実施例2~5では、表1に示すように、R1、R2、およびR1/D1の比率を変えた反射防止膜積層体について耐擦傷性等の評価を行った。得られた結果を表1に示す。

【0083】【比較例1】 比較例1では、表1に示すように、R1およびR1/D1の比率を本発明の範囲外の値とした反射防止膜積層体について、耐擦傷性等の評価を行った。得られた結果を表1に示す。

## 【0084】

【表1】

製、スノーテックスIPA-ST、平均粒子径 $10\text{nm}$ 、固形分30重量%)50gをさらに添加後、1時間攪拌して、ガスバリア性組成物(以下、塗布液Dと称する場合がある。)とした。

【0086】(2) ガスバリア性を有する反射防止膜積層体の作成

(1) で得られた塗布液Dを、ワイヤーバーコート(#12)を用いて、ポリエステルフィルムA4300(東洋紡績(株)製、膜厚 $188\mu\text{m}$ 、)上に塗工し、オープン中、 $120^\circ\text{C}$ 、1分間の条件で加熱し、膜厚 $1\mu\text{m}$ のガスバリア層を形成した。次いで、実施例1で得られた塗布液Cを、ワイヤーバーコート(#12)を用いて、ガスバリア層上に塗工し、オープン中、 $80^\circ\text{C}$ 、1分間の条件で乾燥し、塗膜を形成した。この塗膜に対し



て、大気中、メタルハライドランプを用いて、 $0.3 \text{ J/cm}^2$ の光照射条件下紫外線を照射し、膜厚 $10 \mu\text{m}$ のハードコート層とした。

【0087】次いで、実施例1で得られた塗布液Bを、ワイヤーバーコート（#12）を用いて、ハードコート層上に塗工し、オープン中、 $80^\circ\text{C}$ 、1分間の条件下で乾燥し、塗膜を形成した。次いで、大気中、メタルハライドランプを用いて、 $0.3 \text{ J/cm}^2$ の光照射条件下で塗膜を紫外線硬化させ、膜厚 $0.18 \mu\text{m}$ の高屈折率膜を形成した。次いで、実施例1で得られた塗布液Aを、高屈折率膜上に、ワイヤーバーコート（#3）を用いて塗工し、室温で5分間風乾して、塗膜を形成した。この塗膜につき、オープンを用いて $140^\circ\text{C}$ 、1分の条件下で加熱し、基板上的高屈折率膜上に、膜厚 $0.09 \mu\text{m}$ の低屈折率膜を硬化形成して、ガスバリア性を有する反射防止膜積層体とした。

【0088】（3）ガスバリア性を有する反射防止膜積層体の評価

得られたガスバリア性を有する反射防止膜積層体における酸素透過度や透湿度等を以下の基準で評価した。また、その他の特性評価については、実施例1と同様に行った。

【0089】①酸素透過度

ガスバリア性を有する反射防止膜積層体における酸素透過度は、GASPEARM-100（日本分光（株）製）を用い、温度 $25^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90\%$ の条件下で測定した。

\*

硬化膜	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例2
第1層膜厚（ $\mu\text{m}$ ）	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	無し
第2層膜厚（ $\mu\text{m}$ ）	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	無し
第3層膜厚（ $\mu\text{m}$ ）	10.0	10.0	3.0	3.0	10.0	無し
第4層膜厚（ $\mu\text{m}$ ）	1.0	1.0	5.0	5.0	無し	1.0
基材（ $\mu\text{m}$ ）	ポリエスチレン（12）	トリアセチルセルロース（80）	ポリエスチレン（12）	トリアセチルセルロース（80）	ポリエスチレン（12）	トリアセチルセルロース（80）
RI（ $\mu\text{m}$ ）	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	
RI/D1	0.180	0.180	0.1890	0.180	0.180	
耐擦傷性	○	5	5	5	5	2
耐水性	○	○	○	○	○	×
反射率（%）	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	2.0
全光線透過率（%）	96	92	96	96	93	86
ヘイズ（%）	0.8	0.8	1.0	1.0	0.8	2.0
酸素透過度（ $\text{cm}^3/\text{m}^2/24\text{hr}$ ）	6	6	3	3	70	5
透湿度（ $\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ ）	7	30	5	20	250	25

\*第1～第4層の硬化膜は塗布液A～Dを用いて形成した。

【0095】

【発明の効果】本発明の構造体によれば、少なくとも第1層の表面粗さ（ $R1$ ）と、第1層における膜厚（ $D1$ ）および表面粗さ（ $R1$ ）の比率（ $R1/D1$ ）とを考慮するか、あるいは、第1層の表面粗さ（ $R1$ ）と、第2層の表面粗さ（ $R2$ ）と、第1層における膜厚（ $D1$ ）および表面粗さ（ $R1$ ）の比率（ $R1/D1$ ）とを

\*【0090】②透湿度

ガスバリア性を有する反射防止膜積層体における水蒸気透過度は、JIS Z 0208に準拠して、温度 $40^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90\%$ の条件下で測定した。

【0091】③耐久性

ガスバリア性を有する反射防止膜積層体における耐久性を、JIS K 5400に準拠して、経目試験（ $1 \text{ m}$ 間隔、 $100$ 層）を行い評価した。すなわち、温度 $60^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90\%$ の条件下に1か月保管後、カッターで反射防止膜積層体上に経目（ $1 \text{ mm}$ 間隔、 $100$ 個）を形成した後、粘着テープを貼り付けて引き剥がし、残膜数を測定した。

【0092】【実施例7～10】実施例7～10では、表2に示すように、ガスバリア層の膜厚や、基材種を変えたガスバリア性を有する反射防止膜積層体について、酸素透過度や透湿度等の評価を行った。得られた結果を表2に示す。なお、フィルム単体の酸素透過度および透湿度は、ポリエスチレンで酸素透過度 $20 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ hr}$ 、透湿度 $20 \text{ g}/\text{m}^2/24 \text{ hr}$ であり、トリアセチルセルロースで $70 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ hr}$ 、透湿度 $300 \text{ g}/\text{m}^2/24 \text{ hr}$ であった。

【0093】【比較例2】比較例2では、表3に示すように、反射防止機能を付与せずに、本発明の範囲外の値としての反射防止膜積層体について、耐擦傷性等の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

【0094】

【表2】

考慮して、第1層および第2層を形成することにより、耐擦傷性や透明性に優れた構造体を提供できるようになった。したがって、例えば反射防止膜積層体に適用した場合、屈折率を低下させるために表面側にフッ素化合物や、ケイ素化合物等の耐擦傷性に乏しい樹脂を使用したとしても、本発明の簡易な構造体を探ることにより、透明性を損なうことなく、優れた耐擦傷性を示す反射防止膜

積層体を提供することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止膜積層体例の断面図である。

【図2】本発明のハードコート層を含む反射防止膜積層体例の断面図である。

【図3】反射防止膜積層体におけるR1/D1の影響を説明するために供する図である（その1）。

【図4】反射防止膜積層体におけるR1/D1の影響を説明するために供する図である（その2）。

【図5】反射防止膜積層体におけるR1/R2の影響を説明するために供する図である。

【図6】反射防止膜積層体におけるD1の影響を説明するために供する図である。

【図7】反射防止膜積層体におけるD2の影響を説明す\*

るために供する図である。

【図8】反射防止膜積層体におけるR2/D1の影響を説明するために供する図である。

【図9】本発明の反射防止膜積層体の断面写真である（その1）。

【図10】本発明の反射防止膜積層体の断面写真である（その2）。

【符号の説明】

10、20 高屈折率膜

12 基材

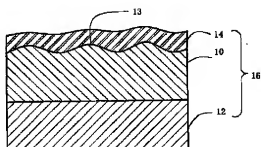
13 第2層の侵入部分（表面凹凸）

14、22 低屈折率膜

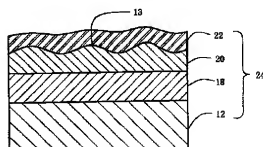
16、24 反射防止膜積層体

18 ハードコート層

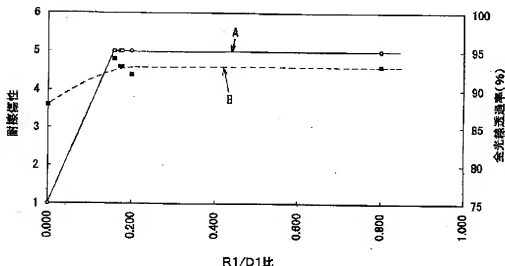
【図1】



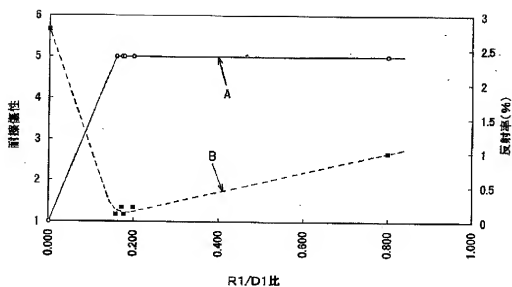
【図2】



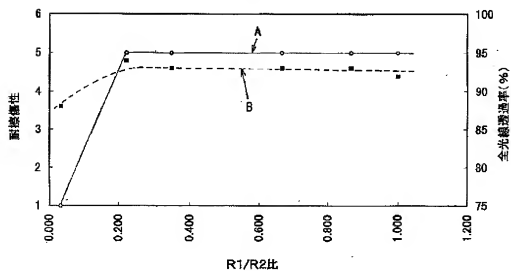
【図3】



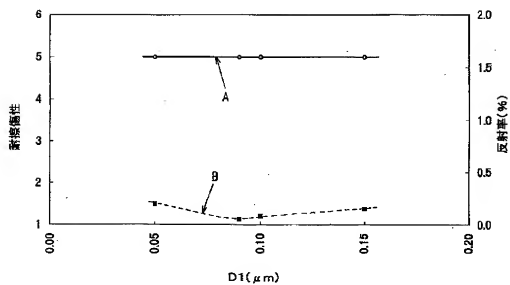
【図4】



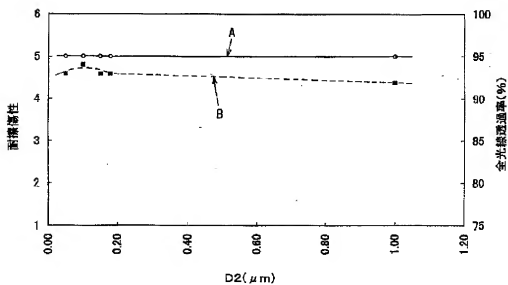
【図5】



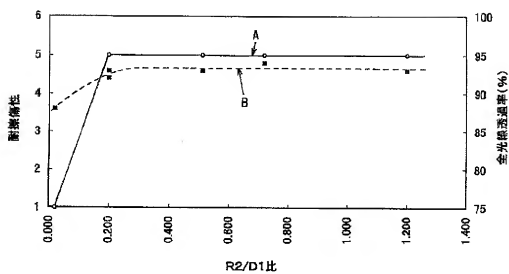
【図6】



【図7】



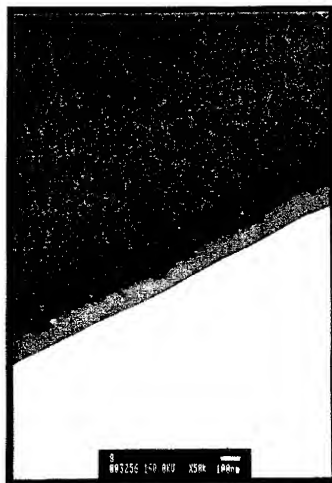
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2K009 AA02 AA12 AA15 BB13 BB14  
 BB24 BB28 CC03 CC09 CC24  
 CC26 CC42 DD02 DD05 EE03  
 EE05  
 4F100 AG00D AH05A AH06A AJ04D  
 AK01E AK02D AK12D AK17A  
 AK25D AK41D AK45D AK52A  
 AK55D AR00B AT00D BA02  
 BA03 BA04 BA05 BA07 BA10A  
 BA10C BA10D BA10E BA26  
 CC00C DA01 DD07A DE01A  
 DE01B GB16 GB41 JA20A  
 JB06 JB14A JB14B JD02E  
 JD03 JD04 JG03 JK12C  
 JK14 JL00 JL06 JN01 JN06  
 JN18A JN18B YY00A YY00B